

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров
Направление «Физика»



Компьютерное моделирование полиэфиров PLA и PHB

Бакалаврская работа студента:

Д.И. Дмитриенко

Научный руководитель:

д. ф.-м. н. **С.В. Люлин**

Санкт-Петербург

2017

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	5
1.1 Биodeградируемые полиэфиры - полимолочная кислота (PLA) и полигидроксibuтират (PHB).....	5
1.2 Смеси на основе PLA и PHB.....	10
1.3 Практические и теоретические аспекты в вопросе о смешиваемости PLA и PHB	12
Глава 2. Модель и метод моделирования	20
2.1 Основы метода молекулярной динамики.....	20
2.2 Объекты исследования и процедура моделирования	22
Глава 3. Результаты.....	25
3.1 Оценка степени уравнивошенности исследуемых систем	25
3.2 Анализ жесткости и параметров растворимости PLA и PHB	26
3.3 Анализ структурных свойств смесей PLA и PHB.....	29
3.4 Динамические свойства смесей PLA и PHB	36
3.5 Теплофизические свойства смесей PLA и PHB.....	38
Выводы	42
Список литературы.....	44

Введение

Полимерные материалы на основе полимолочной кислоты (PLA) и полигидроксibuтирата (PHB) широко используются в медицине и для изготовления потребительских товаров, таких как упаковочные материалы и посуда. Ключевыми свойствами таких материалов являются способность к биodeградации, биосовместимость и низкая токсичность. Поэтому они могут рассматриваться как экологически безопасные альтернативы полимеров, синтезированных из нефтепродуктов. Однако механические свойства PLA и PHB являются недостаточными для изготовления на их основе гибких пленок. Добавление частиц целлюлозы в рассматриваемые полимерные связующие может позволить значительно улучшить свойства образцов на основе PLA и PHB. При этом ключевым шагом при создании таких композитных материалов может являться разработка полимерной смеси PLA/PHB, которая будет использована в качестве матрицы. Так, повышение механических характеристик может быть достигнуто еще на этапе смешения PLA и PHB. Однако при создании смесей может наблюдаться как фазовое расслоение, так и равномерное перемешивание компонентов. В связи с этим исследование вопроса о смешиваемости PLA и PHB представляет значительный интерес. Применение современных методов компьютерного моделирования, которые позволяют детально описывать изменение структурных, динамических и теплофизических свойств смесей в зависимости от массовых долей компонентов в системе может оказаться существенным для изучения возможности смешивания цепей PLA и PHB.

Таким образом, целью работы является теоретическое изучение структурных, динамических и теплофизических свойств смесей на основе PLA и PHB с помощью атомистического компьютерного моделирования методом молекулярной динамики.

Исходя из поставленной цели, решались следующие задачи:

1. Разработка и валидация полноатомных моделей полимерных систем на основе PLA и PHB для проведения компьютерного моделирования.
2. Изучение структурных, динамических и теплофизических свойств образцов при различных массовых долях компонентов PLA/PHB в рассматриваемых смесях.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Биodeградируемые полиэфиры - полимолочная кислота (PLA) и полигидроксibuтират (PHB)

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев. Все полимеры можно классифицировать по химическому строению, способу производства или области применения. С точки зрения способа производства выделяют полимеры, которые могут быть получены из нефтепродуктов или из возобновляемых ресурсов. В настоящее время большинство полимеров являются производными невозобновляемых природных ресурсов – нефти, природных газов и угля.[1] Они широко используются в таких сферах, как пищевая промышленность, медицина, машиностроение и сельское хозяйство.[2] Однако, утилизация и вторичная переработка материалов на основе таких полимеров представляет сложную технологичную проблему. Более того, такие материалы часто попадают в окружающую среду в виде отходов, неразлагаемых в естественных условиях в течение длительного времени.[3] Таким образом, материалы на основе полимеров, синтезированных из нефтепродуктов, оказывают значительное загрязняющее действие на окружающую среду. Необходимость поиска экологически безопасных альтернатив обуславливает важность разработки и исследования биodeградируемых полимеров, способных быстро разрушаться в результате естественных микробиологических и химических процессов. Способность к биологическому разложению может определяться как свойствами самих полимеров, так и различными внешними факторами, такими как температура, влажность и состав окружающей среды. При этом к деградации относится любой процесс, который приводит к изменению свойств полимера из-за химических, физических или биологических реакций и приводит к его разрушению.[4]

Одними из наиболее изученных и перспективных в использовании биodeградируемых полимеров считаются полимолочная кислота (PLA) и полигидроксibuтират (PHB).[1] Главными преимуществами данных полимеров являются биосовместимость и низкая токсичность. Кроме того, материалы на основе PLA и PHB являются термопластичными, т.е. могут обратимо переходить при нагревании в вязкотекучее состояние.[5] Рассмотрим основные свойства данных полимеров.

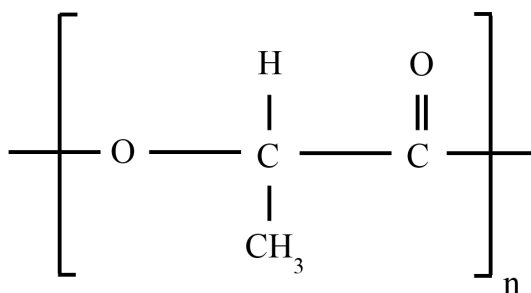


Рисунок 1. Химическая структура мономерного звена поли-L-молочной кислоты, n – степень полимеризации.

Полимолочная кислота (PLA) – алифатический полиэфир, т.е. полимер, в химической структуре мономерного звена которого присутствует сложная эфирная группа. Мономерное звено PLA, остаток молочной кислоты (2-гидрокси пропионовой кислоты), показано на Рисунке 1. Молочная кислота может быть произведена путем бактериальной ферментации возобновляемых сельскохозяйственных ресурсов, например картофеля или кукурузы.[6] При этом, в зависимости от вида используемых бактерий, молочная кислота может быть получена в виде одного из двух стереоизомеров. Пара стереоизомеров имеет одинаковое химическое строение, но отличается пространственным расположением атомов, представляя собой зеркальное отражение друг друга. В зависимости от направления, в котором стереоизомер вращает плоскость поляризации света, выделяют левовращающий изомер (L) и правовращающий изомер (D). Варьируя относительное содержание видов стереоизомеров в

полимерной цепи, можно добиваться различных свойств конечного материала. В частности, образцы PLA, цепи которых содержат 93 % L-изомеров, являются частично-кристаллическими со степенью кристалличности, которая может достигать до 40 %.[6] При добавлении D-изомеров в структуру поли-L-молочной кислоты, степень кристалличности и скорость кристаллизации образцов PLA уменьшается. Таким образом, в зависимости от доли D-изомеров образцы PLA могут быть аморфными и обладать механическими и теплофизическими свойствами, уступающими частично-кристаллическим образцам. Поэтому наиболее широкое практическое применение получили образцы с высоким содержанием L-изомеров в составе цепей.[6]

PLA является компостируемым и экологически безопасным полимером, к преимуществам которого можно отнести легкость в переработке, хорошие теплофизические и механические свойства, а также низкую стоимость по сравнению с другими известными типами биополимеров. Основными областями применения PLA являются: производство экологически безопасных упаковочных материалов, посуды и медицинских изделий.[7] Кроме того, полимолочная кислота является одним из основных расходных материалов для 3D-печати по технологии FDM (Fused deposition modeling).[8]

Одной из характеристик, определяющей эксплуатационные свойства материалов на основе PLA, является молекулярная масса цепей. Современные методы синтеза позволяют получить высокомолекулярную PLA со степенью полимеризации порядка 10^4 (молекулярная масса порядка 10^6 г/моль).[4] При этом известно, что с ростом молекулярной массы как теплофизические, так и механические свойства образцов улучшаются, достигая некоторых предельных значений. Так, согласно закону Фокса – Флори молекулярная масса цепей, при которой температура стеклования перестает существенно увеличиваться с увеличением молекулярной массы, соответствует выходу на так называемый полимерный режим.[9] Для PLA такое значение молекулярной массы составляет $\sim 10^5$ г/моль.[10]

Для материалов на основе высокомолекулярной полимолочной кислоты температура стеклования T_g составляет 335 К, а температура плавления $T_m = 435$ К. С точки зрения механических свойств, образцы L-PLA обладают модулем Юнга $E = 2.3$ ГПа, относительным удлинением при разрыве $\varepsilon = 8 \%$ и пределом прочности на разрыв $\sigma_{TS} = 40$ МПа.[3,4,6,11]

Другим классом биodeградируемых полимеров являются полиоксиканоаты. Полиоксиканоаты (РНА) – это природные полимеры, которые производятся в процессе жизнедеятельности микроорганизмов и используются ими для накопления энергии. [12] Полигидроксикабутират (РНВ) является наиболее изученным и распространенным полимером из класса полиоксиканоатов. [12] Химическая структура мономерного звена, остатка D-3-гидроксикабутановой кислоты, представлена на Рисунке 2. Мономерное звено РНВ, как и у PLA, может существовать в виде двух стереоизомеров. Однако, бактерии, используемые для синтеза РНВ, продуцируют исключительно D-форму.[12]

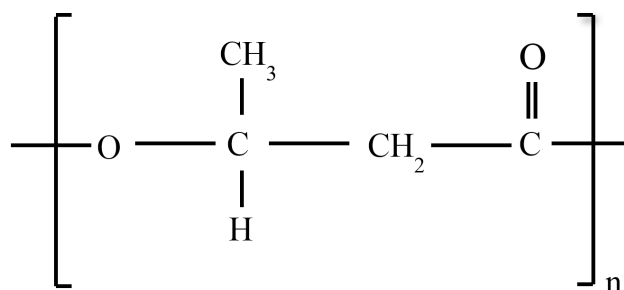


Рисунок 2. Химическая структура мономерного звена поли-D-гидроксикабутирата, n – степень полимеризации.

Степень полимеризации РНВ может также достигать 10^4 (молекулярная масса порядка 10^6 г/моль). Полигидроксикабутират обладает высокой степенью кристалличности, которая находится в интервале от 40 до 60 %, и обычно значительно превосходит степень кристалличности образцов PLA.[3,12] Температура стеклования высокомолекулярного РНВ равна 278 К, а

температура плавления составляет 445 К. В тоже время, полимерные материалы на основе PHB обладают высоким значением модулем Юнга, равным 2.8 ГПа, пределом прочности на разрыв, равным 34 МПа, и относительным удлинением при разрыве, равным 5 %.[3,11,12] PHB является дорогостоящим полимерным связующим, что в значительной мере ограничивает его широкое использование. Поэтому одной из основных областей применения полигидроксibuтирата является медицина.

Сопоставление механических и теплофизических свойств PLA и PHB со свойствами полимерных аналогов, синтезированных из нефтепродуктов, таких как атактический полистирол (PS) и полиэтилентерефталат (PET), показывает (Таблица 1), что PLA и PHB имеют более низкую температуру стеклования, при этом T_g полигидроксibuтирата значительно меньше, чем у всех рассматриваемых полимеров. Из оценки механических свойств, видно, что значение модуля Юнга и относительного удлинения на разрыв PLA и PHB также несколько уступают аналогичным значениям полистирола и полиэтилентерефталата. Кроме того, исходя из значений модуля Юнга видно, что образцы PHB более твердые по сравнению с образцами PLA. При этом образцы PHB оказываются более хрупкими, чем PLA, что подтверждается меньшими значениями относительного удлинения при разрыве PHB по сравнению с PLA.

Таблица 1. Средние значения характеристик PLA, PHB, PS и PET.[3,4,6,11–13]

	PLA	PHB	PS	PET
Температура стеклования, °C	335	278	373	453
Температура плавления, °C	435	445	–	518
Модуль Юнга, ГПа	2.3	2.8	3.2	3.4
Предел прочности при разрыве, МПа	40	34	45	67
Относительное удлинение при разрыве, %	8	5	22	112

Таким образом, можно сделать вывод, что как механические, так и теплофизические свойства материалов на основе рассматриваемых биodeградируемых полимеров уступают свойствам материалов на основе полимеров, получаемых из нефтепродуктов. В связи с этим возникает необходимость улучшения свойств материалов на основе PLA и PHB.

1.2 Смеси на основе PLA и PHB

Одним из наиболее доступных и простых методов, который позволяет улучшить теплофизические и механические свойства полимерных материалов, является использование полимерных смесей и композитов. При этом основная идея разработки таких полимерных систем состоит в том, чтобы использовать уникальные свойства каждого из компонентов для получения образцов с улучшенными характеристиками по сравнению с характеристиками составляющих, взятых по отдельности.[14] Производство смесей заключается в смешении полимеров различных типов. В тоже время, смешение полимерного связующего (матрицы) и наполнителя (одного или нескольких типов), различных по природе, приводит к созданию композитного материала.

В работах [15,16] исследовались морфологические, механические, теплофизические и барьерные свойства композитов на основе смеси полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата, армированной частицами целлюлозы. Показано, что добавление нанокристаллов целлюлозы в смесь PLA/PHB, подготовленную путем смешивания в расплаве, позволило значительно улучшить свойства образцов PLA и PHB. Авторы отметили, что ключевым шагом при создании композитных материалов на основе биodeградируемых полимеров может являться предварительная разработка полимерной смеси, которая будет использована в качестве матрицы. Так, повышение механических характеристик может быть достигнуто еще на этапе

смешения PLA и PHB. Поэтому в дальнейшем в работе будут обсуждаться теоретические и практические аспекты изучения полимерных смесей на основе полимолочной кислоты и полигидроксibuтирата.

Прежде чем мы перейдем к рассмотрению смесей PLA/PHB стоит отметить, что создание смесей из биodeградируемых полимеров привлекает большой интерес как с промышленной, так и с научной точек зрения. Согласно статистике публикаций, полученной с использованием базы Web of Science при запросе (blend* AND polymer*) для смесей и (blend* AND biodegrad*) для биodeградируемых смесей, видно, что разработка биodeградируемых смесей является важным, современным и быстро развивающимся направлением в науке не смотря на низкую стоимость нефти с 2015 года по настоящий момент.

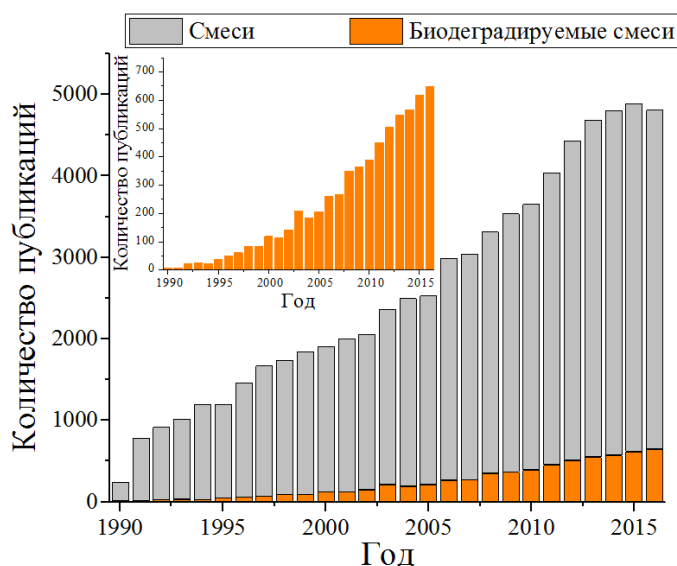


Рисунок 4. Статистика публикаций по годам в области исследования смесей и биodeградируемых смесей, полученная с использованием базы данных Web of Science.

1.3 Практические и теоретические аспекты в вопросе о смешиваемости PLA и PHB

PLA и PHB обладают сопоставимыми температурами плавления, что позволяет смешивать их в расплавленном состоянии и получать при этом новые биodeградируемые материалы. Так в работе [17], образцы высокомолекулярных PLA ($M_w = 217000$ г/моль) и PHB ($M_w = 426000$ г/моль) были смешаны в расплаве при температуре 180°C . На основе данных, полученных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, авторы определили, что смеси обладают одной температурой стеклования. В результате чего, в работе был сделан вывод о смешиваемости PLA и PHB между собой. Авторами было показано, что смешение PLA и PHB позволяет получить образцы со значительно лучшими механическими и барьерными характеристики, чем образцы PLA и PHB. Установлено, что данное изменение свойств материалов при добавлении PHB к PLA обусловлено повышением степени кристалличности образцов на основе PLA за счет наличия мелкодисперсных кристаллов PHB, которые выступают в качестве нуклеантов кристаллизации для PLA. Zhang и соавторам также удалось получить хорошо перемешанные образцы PLA ($M_w = 43000$ г/моль) и PHB ($M_w = 300000$ г/моль) при смешении в состоянии расплава при высокой температуре, а также улучшить механические свойства конечных материалов.[18] Хорошего перемешивание удалось добиться при смешении высокомолекулярных образцов PHB ($M_w = 650000$ г/моль) и образцов PLA, обладающих молекулярной массой меньше чем 18000 г/моль.[19] Наконец, согласно работе [20] можно заключить, что образцы высокомолекулярной PLA ($M_w = 680000$ г/моль) хорошо смешиваются с PHB, имеющим молекулярную массу меньше 9400 г/моль. Однако авторы работы [20] также рассмотрели смеси образцов высокомолекулярных PLA ($M_w = 680000$ г/моль) и PHB ($M_w = 140000$ г/моль) смешанных в расплаве. Представленные смеси имели две независимые температуры стеклования, отвечающие температурам

стеклования PLA и PHB. На основании полученных данных авторы пришли к выводу об отсутствии равномерного перемешивания высокомолекулярных образцов PLA и PHB между собой. Вместе с тем, в работе [13] были изучены смеси на основе PLA ($M_w = 224000$ г/моль) и PHB ($M_w = 283000$ г/моль), полученные путем смешивания в расплаве при температуре 175 °С. С использованием сканирующей электронной микроскопии авторы показали, что при создании смеси PLA/PHB может наблюдаться неравномерное перемешивание компонентов, что ограничивает возможность улучшить свойства конечных материалов. Согласно представленным авторами данным, при добавлении PHB, массовая доля которого будет составлять 25 % по массе образца, механические характеристики полученной смеси практически не изменились по сравнению с образцом PLA. В тоже время, добавление большей массовой доли PHB к PLA привело к значительному ухудшению механических свойств конечных материалов, что было следствием отсутствия смешиваемости между PLA и PHB. Наличие фазового расслоения PLA и PHB в смеси было также подтверждено в работе [21] с использованием ИК-Фурье спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии, указывающих на то что, в исследуемых смесях PLA/PHB отсутствовало изменения пиков кристаллизации и плавления, характерных для чистых образцов PLA и PHB. Таким образом, возникает вопрос о возможности смешения полимерных цепей PLA и PHB, а также о достижении равномерного перемешивании компонентов в смесях PLA/PHB.

Для описания смешения полимеров между собой может быть использована термодинамическая теория Флори – Хаггинса.[22] Данная теория позволяет предсказывать, какой из возможных вариантов смешения полимерных компонентов может реализоваться: (1) полимеры не смешиваются друг с другом и при достаточно длительном времени смешения будет получена однофазная смесь; (2) полимеры не являются смешиваемыми

и, как следствие, при смешивании будет наблюдаться фазовое расслоение компонентов.[22]

С точки зрения термодинамики процесс смешивания полимерных цепей определяется свободной энергией смешения системы ΔG_{mix} . Обязательным условием образования однофазной смеси является уменьшение свободной энергии при смешении $\Delta G_{mix} < 0$, которая может быть записана как:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}, \quad (1)$$

где ΔH_{mix} – изменение энтальпии системы в результате смешения, ΔS_{mix} – изменение энтропии системы в результате смешения, T – температура.[22]

Расчет энтропии смешения в теории Флори – Хаггинса проводится на основе модели решетки, в которой каждая ячейка занята сегментом полимера, т.е. отрезком цепи полимера. При этом объем сегмента полагается равным объему молекулы растворителя. На Рисунке 5 представлена двумерная модель заполненной решетки со случайным заполнением (а) двух типов сфер (газ), (б) полимера и растворителя, (в) двух типов полимерных цепей (смесь).

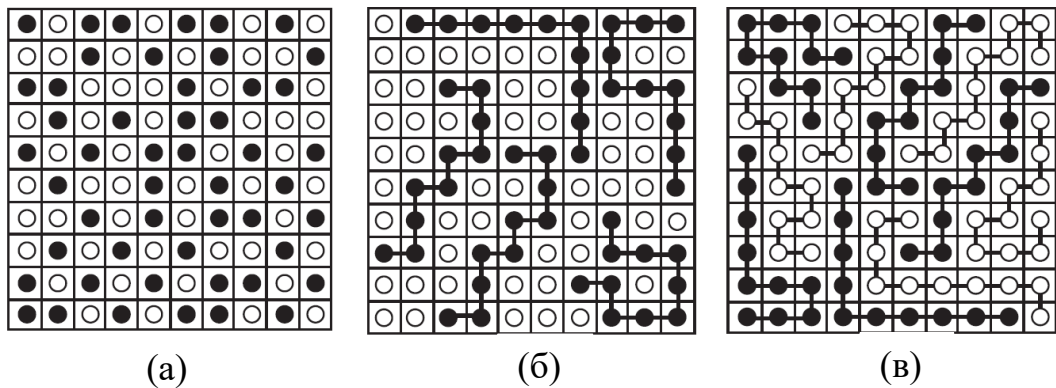


Рисунок 5. Решеточная модель смеси со случайным перемешиванием (а) двух типов сегментов, (б) полимера одного типа и сегментов другого типа, (в) двух типов полимерных цепей. При этом количество возможных комбинаций расположений компонентов составляет (а) 10^{30} (б) 10^{16} (в) 10^3 . Рисунок взят из работы [23].

В представленной на Рисунке 5 модели энтропия смешения $\Delta S_{см}$ определяется общим количеством возможных комбинаций расположения компонентов. Согласно закону Больцмана $\Delta S_{см}$ можно рассчитать следующим образом:

$$\Delta S_{mix} = k \ln \Omega, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, Ω – общее количество возможных комбинаций расположения компонентов.

В теории Флори – Хаггинса предполагается случайное расположение сегментов цепи, т.е. каждое положение полимерной цепи равновероятно. Таким образом, окончательное выражение для энтропии смешения имеет следующий вид:

$$\Delta S_{mix} = -R(r_1 \ln \varphi_1 + r_2 \ln \varphi_2), \quad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, r_i – количество молей i -го компонента, φ_i – объемная доля i -го компонента ($i = 1$ или 2 для рассматриваемого случая смешения двух полимеров).[2]

Из анализа формул (2) и (3) видно, что чем больше длины смешиваемых цепей, тем меньше число комбинаций их взаиморасположения. В результате значение энтропии уменьшается с уменьшением числа комбинаций полимерных цепей в единице объема при их смешении.

Уравнение для свободной энергии в теории Флори–Хаггинса, в котором учтено межмолекулярное взаимодействие компонентов между собой, т.е. когда $\Delta H_{mix} \neq 0$, задается следующим выражением:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{RTV} = \frac{\varphi_1}{V_{1m}} \ln(\varphi_1) + \frac{\varphi_2}{V_{2m}} \ln(\varphi_2) + \varphi_1 \varphi_2 \chi_{1,2} V_m, \quad (4)$$

где V – объем системы, φ_i – объемная доля i -го компонента ($i = 1$ или 2 для рассматриваемого случая смешения двух полимеров), V_{im} – молярный объем

i -го компонента ($V_m = V_{1m} + V_{2m}$), $\chi_{1,2}$ – параметр взаимодействия Флори, зависящий от температуры и объема системы.[24]

В формуле (4) первые два члена характеризуют комбинаторный вклад энтропии смешения, который тем меньше, чем больше степень полимеризации полимеров. Третий член – энергетический и зависит от энергии межмолекулярного взаимодействия между полимерными цепями. Он определяется величиной параметра взаимодействия полимеров $\chi_{1,2}$. Таким образом, согласно теории Флори – Хаггинса смешиваемость определяется комбинацией двух вкладов – комбинаторным и энергетическим. При этом, для оценки смешиваемости двух полимеров между собой вводится так называемое критическое значение параметра растворимости Флори χ_{cr} [25]:

$$\chi_{cr} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{N_1}} + \frac{1}{\sqrt{N_2}} \right)^2, \quad (5)$$

Определив значение $\chi_{1,2}$ для данной пары полимеров и сравнив его с χ_{cr} можно сделать следующие выводы: если $\chi_{1,2} < \chi_{cr}$, то будет наблюдаться смешиваемость полимеров между собой, тогда как в случае $\chi_{1,2} > \chi_{cr}$ в системе будет наблюдаться фазовое расслоение.

Как правило, для определения значения $\chi_{1,2}$ используется метод, основанный на теории Гильдебранда, согласно которому [26]:

$$\chi_{1,2} = \frac{V_{mono}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (6)$$

где V_{mono} – молярный объем мономерного звена в смеси (в теории Флори – Хаггинса молярный объем мономерных звеньев разных компонентов смеси одинаковый), δ_1 и δ_2 – параметры растворимости полимеров.[26]

В свою очередь, параметр растворимости определяется соотношением:

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (7)$$

где E_{coh} – энергия когезии или энергия межмолекулярного взаимодействия, V – общий объем системы. Соотношение $\frac{E_{coh}}{V}$ называется плотностью энергии когезии (или плотностью энергии молекулярного притяжения).[2]

Согласно формулам (6) и (7) смешиваемость полимеров между собой в теории Флори – Хаггинса будет определяться значениями параметров растворимости данных полимеров. В частности, в работе [25] утверждается, что если два полимера имеют схожие значения параметра растворимости, т.е. $(\delta_1 - \delta_2)^2 < 4 \text{ Дж/см}^3$, то такие полимеры должны смешиваться между собой. Подобное утверждение было использовано в работе [27], посвященной изучению смешения высокомолекулярных образцов PLA ($M_w = 217000 \text{ г/моль}$) и PHB ($M_w = 426000 \text{ г/моль}$). Авторы отмечают, что параметры растворимости PLA и PHB составляют $19.5 (\text{Дж/см}^3)^{0.5}$ и $18.5 (\text{Дж/см}^3)^{0.5}$ соответственно. Так как $(\delta_{PLA} - \delta_{PHB})^2$ не превышает 4 Дж/см^3 , авторы заключают, что между PLA и PHB должна наблюдаться смешиваемость. Данное предположение было подтверждено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, которая показала, что исследуемые смеси имеют одно значение температуры стеклования.

Таким образом с одной стороны, в работах [13,20,21] наблюдалось неравномерное перемешивание компонентов и фазовое расслоение PLA и PHB. С другой стороны, оценка смешиваемости на основе теории Флори – Хаггинса, а также результаты экспериментальных работ [17,18,27] указывают на хорошую смешиваемость PLA и PHB между собой. Совокупность представленных данных не позволяет прийти к окончательному ответу на вопрос о возможности равномерного перемешивания PLA и PHB между собой.[28] В связи с этим представляет существенный интерес исследование вопроса о смешиваемости PLA и PHB.

Необходимо отметить, что использование теории Флори – Хаггинса для изучения смешиваемости полимеров сталкивается с рядом ограничений. В

частности, при выводе энтропийного вклада, предполагается случайное расположение сегментов полимерных цепей на решетке. В действительности в полимерных системах могут образовываться специфические взаимодействия, такие как водородные связи или диполь – дипольные взаимодействия, которые препятствуют случайному расположению полимерных цепей на решетке и прямо не учитываются в теории Флори-Хаггинса. В результате число возможных комбинаций, отвечающих за различные расположения цепей на решетке уменьшается и, следовательно, уменьшается вклад энтропии в общее изменение свободной энергии системы при смешении. В связи с этим оценка смешиваемости на основе такой теории может оказаться неверной. Кроме того, теория Флори – Хаггинса не учитывает химическую структуру сегментов полимерных цепей, а также не позволяет изучать изменение динамических свойств систем при смешении в зависимости от времени. Однако, как детальный учет химической структуры компонентов исследуемых систем, так и рассмотрение изменений динамических свойств компонентов при смешении могут оказаться существенными для оценки возможности равномерного перемешивания PLA и PHB и разработки новых биodeградируемых полимерных смесей с улучшенными свойствами. В связи с этим востребованным является применение современных методов компьютерного моделирования, которые могут служить как для установления механизмов изменения свойств существующих смесей при их получении, так и для предсказания физико-химических свойств полимерных систем, которые ещё не синтезированы.

Для наиболее детального изучения полимерных систем в настоящее время широко используется метод полноатомной молекулярной динамики (МД).[29] В данном подходе модельная система представляет собой набор атомов, описываемый с использованием классических уравнений движения Ньютона. Такое представление позволяет достаточно хорошо описывать взаимодействия на уровне отдельных атомов в моделируемых системах,

размеры которых могут варьироваться в диапазоне 1 - 100 нм. При этом метод МД дает возможность с максимальной детализацией учитывать химическое строение полимерных цепей и определять, как структурные, так и динамические свойства сложных полимерных систем, обусловленные различными протекающими релаксационными процессами.[23]

Глава 2. Модель и метод моделирования

2.1 Основы метода молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики основан на численном интегрировании дифференциальных уравнений движения Ньютона для каждого атома в системе:

$$m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \vec{F}_i, \quad (8)$$

где m_i – масса i -го атома, \vec{r}_i – радиус-вектор i -го атома, $\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}$ – суперпозиция сил, действующих на i -ый атом, $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ – потенциальная энергия системы.

Стандартным подходом к решению приведенной системы уравнений является использование конечно-разностных схем. На каждом шаге моделирования происходит расчет сил, действующих на каждый атом исследуемой системы, которые вычисляются как градиент функции $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, определяющей то, каким образом частицы взаимодействуют между собой. Зная силы, действующие на атомы в некоторый момент времени t , а также координаты и скорости атомов, можно рассчитать новые координаты и скорости в момент времени $t + \Delta t$, где Δt – шаг интегрирования. Выбор Δt обусловлен периодом самых быстрых движений в системе. В полимерных системах это время осцилляции С-Н связи, которое составляет 10 фс. Таким образом, значение шага интегрирования обычно составляет 1 - 2 фс.

Результатом компьютерного моделирования методом молекулярной динамики является траектория движения системы в фазовом пространстве, на основе которой при использовании определенных алгоритмов обработки можно определять необходимые характеристики системы, например, средние размеры цепей.

Набор входящих в потенциальную энергию функций обычно называется силовым полем и записывается как:

$$U = \sum_{i=1}^I V_i^b + \sum_{p=1}^P V_p^a + \sum_{s=1}^S V_s^{dih} + \sum_{h=1}^H V_h^{imp} + \sum_{g=1}^G (V_g^q + V_g^{LJ}), \quad (9)$$

где $i \in \{1, 2, \dots, I\}$, I – количество валентных связей, V_i^b – потенциал i -ой валентной связи, $p \in \{1, 2, \dots, P\}$, P – количество валентных углов, V_p^a – потенциал p -го валентного угла, $s \in \{1, 2, \dots, S\}$, S – количество двугранных углов, V_s^{dih} – потенциал s -го двугранного угла, $h \in \{1, 2, \dots, H\}$, H – количество вырожденных двугранных углов, V_h^{imp} – потенциал h -го вырожденного двугранного угла, $g \in \{1, 2, \dots, G\}$, G – количество взаимодействий между всеми парами атомов, несвязанными ковалентно, V_g^q – потенциал Кулона g -ой пары атомов, V_g^{LJ} – потенциал Леннард-Джонса атомами пары g .

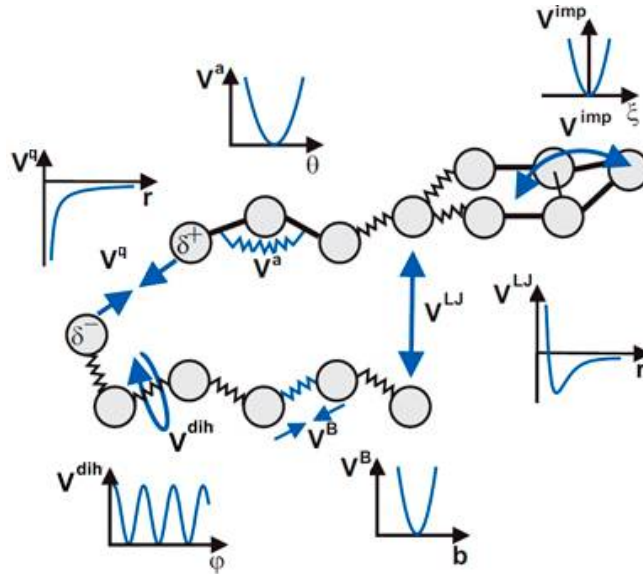


Рисунок 6. Иллюстрация взаимодействий, которые обычно учитываются в методе молекулярной динамики при описании молекул.[30]

Приведенные выше вклады в потенциальную энергию являются парно аддитивными (т.е. рассчитываются как сумма энергий взаимодействия всех пар атомов), а взаимодействия, которые они описывают, проиллюстрированы на Рисунке 6.

2.2 Объекты исследования и процедура моделирования

В данной работе используется полноатомная модель для цепей PLA и PHB, то есть для каждого атома, входящего в их состав, в конечных разностях решалось уравнение движения. Для моделирования методом МД использовался вычислительный пакет Gromacs [32, 33] и силовое поле general AMBER force field (GAFF), используемое для моделирования большинства органических молекул и позволяющее получать результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными.[33]

Для решения поставленных в работе задач было сгенерировано 5 полимерных систем, с различным соотношением массовых долей PLA и PHB. Каждая из систем представляла собой кубическую ячейку размером $15 \text{ нм} \cdot 15 \text{ нм} \cdot 15 \text{ нм}$, содержащую 20 полимерных цепей длиной 150 мономерных звеньев (Рисунок 7). Молекулярные массы цепей PLA и PHB составляли 10818 г/моль и 12918 г/моль, соответственно. Необходимо отметить, что выбранная молекулярная масса цепей PLA соответствуют молекулярной массе, при которой достигается полимерный режим (см. параграф 1.1). Степень полимеризации модельных цепей PHB была выбрана равной степени полимеризации PLA. Массовая доля цепей PHB и PLA в образцах варьировалась. Параметры исследуемых систем представлены в Таблице 2.

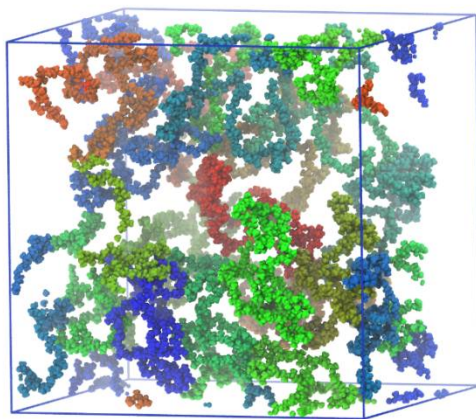


Рисунок 7. Начальная конфигурация ячейки моделирования, содержащей 20 полимерных цепей. Различные цепи обозначены различным цветом.

Таблица 2. Параметры исследуемых систем.

Номер системы	Количество цепей		Массовые доли PLA/PHB, %
	PLA	PHB	
1	20	0	100/0
2	16	4	77/23
3	11	9	51/49
4	6	14	26/74
5	0	20	0/100

Полученные системы представляли собой достаточно разреженный полимерный «газ»; отдельные макромолекулы случайно расположены в объеме кубической ячейки. Поэтому каждая из систем была сжата при температуре 550 К и внешнем давлении 50 бар, до тех пор, пока плотность систем не достигла постоянного значения. На Рисунке 8 представлены иллюстрации мгновенных конфигураций (snapshots) расплавов смесей после процедуры сжатия.

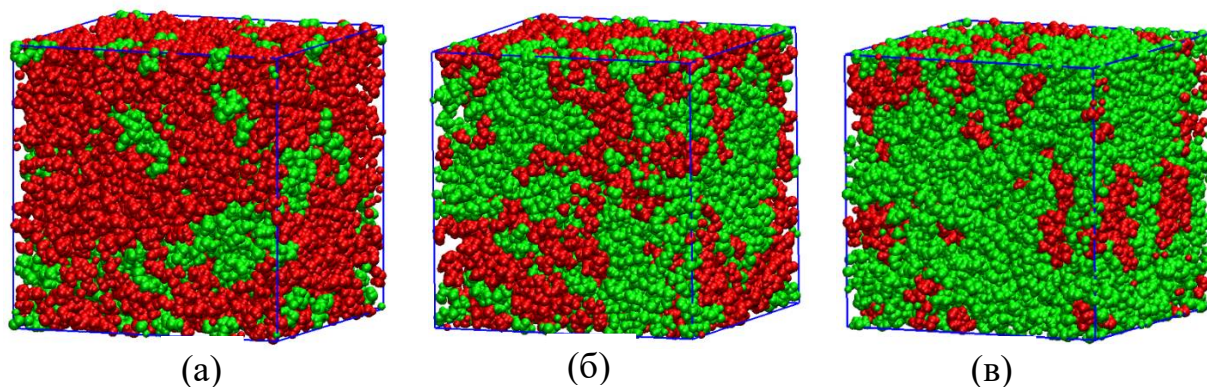


Рисунок 8. Конфигурации расплавов PLA/PHB после процедуры сжатия в случае массовых долей компонентов, равных (а) 77/23 %, (б) 51/49 % и (в) 26/74 % соответственно. Красным цветом показаны полимерные цепи PLA, зеленым – PHB.

После процедуры сжатия полимерных систем проводилось компьютерное моделирование в течение 5 мкс при постоянном давлении $P = 1$ бар и температуре $T = 550$ К с шагом интегрирования 2 фс. Постоянное давление и температура поддерживались с использованием термостата и баростата Берендсена с временными постоянными $\tau_T = 0.1$ пс и $\tau_P = 1$ пс, соответственно.[34] Электростатические взаимодействия между атомными зарядами учитывались с использованием метода particle mesh Ewald (PME) с радиусом обрезки электростатических взаимодействий, равным 1 нм.[32] Полученные в результате моделирования траектории использовались для дальнейшего анализа полимерных систем.

Глава 3. Результаты

3.1 Оценка степени уравниваемости исследуемых систем

Важным этапом при проведении компьютерного моделирования является достижение энергетически выгодной конфигурации систем – равновесного состояния. Одним из способов оценки, указывающих на достижение равновесного состояния исследуемых образцов, является анализ размеров полимерных цепей.[29] Такой способ был использован в данной работе для оценки времен, необходимых для достижения равновесия.

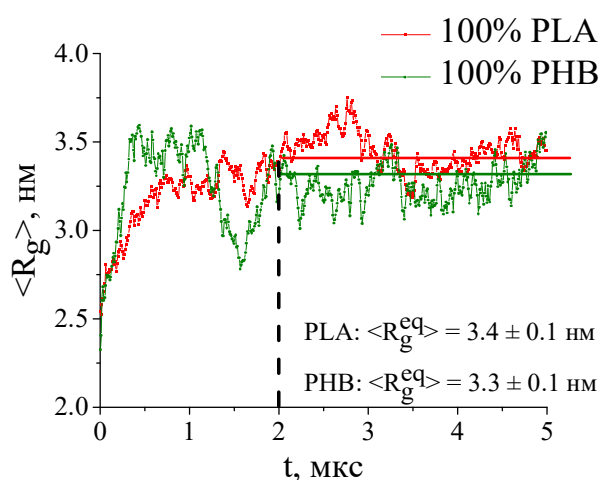


Рисунок 9. Зависимость среднеквадратичного значения радиуса инерции полимерных цепей в образцах PLA и PHB от времени моделирования t . Пунктиром обозначены времена, необходимые для уравнивания систем PLA и PHB. Сплошными линиями указаны равновесные значения радиуса инерции $\langle R_g^{eq} \rangle$ цепей PLA и PHB.

Из данных, представленных на Рисунке 9 видно, что после моделирования в течении 2 мкс для образцов PLA и PHB на кривых наблюдаются флуктуации среднеквадратичных значений радиуса инерции $\langle R_g \rangle$ во времени относительно некоторого равновесного значения $\langle R_g^{eq} \rangle$. Полученные временные зависимости позволяют заключить, что

время необходимое для достижения равновесия образцов PLA и PHB при температуре 550 К составляет 2 мкс, соответственно. Кроме того, равновесные значения размеров цепей PLA и PHB оказываются равными в пределах погрешности. Оценка $\langle R_g^{eq} \rangle$ для цепей PLA и PHB в смесях на основе данных моделирования представлена на Рисунке 10. Видно, что значения равновесных размеров полимерных цепей PLA и PHB как в чистых образцах, так и в смесях совпадают между собой в пределах погрешности. Таким образом можно сделать вывод, что средние значения равновесных размеров полимерных цепей PLA и PHB при смешении не изменяются. Отметим, что характерные времена, необходимые для уравнивания смесей составили 2 мкс.

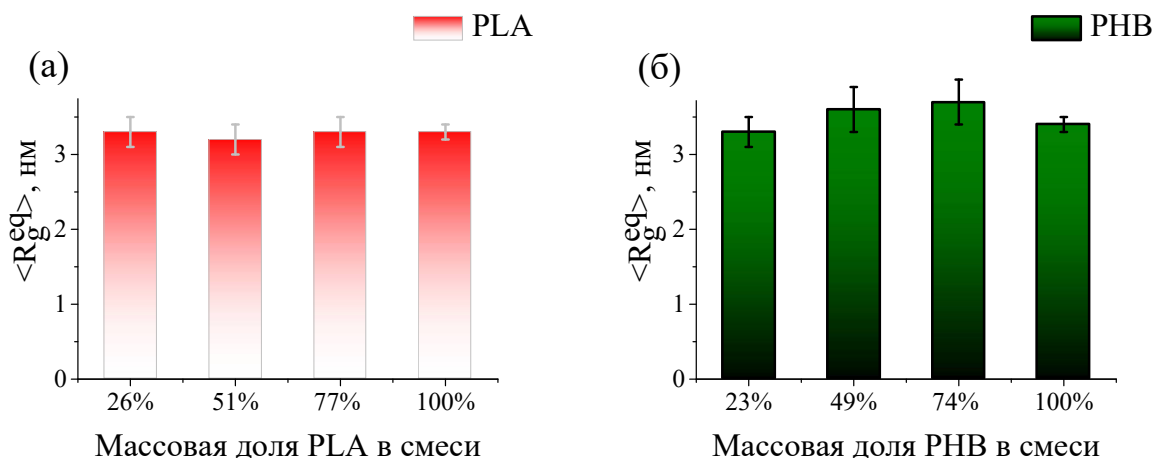


Рисунок 10. Зависимости равновесных значений радиуса инерции полимерных цепей PLA и PHB от массовой доли (а) PLA и (б) PHB в смесях.

3.2 Анализ жесткости и параметров растворимости PLA и PHB

После уравнивания образцов в течение 2 мкс проводился расчет свойств исследуемых систем по основному участку моделирования, длительностью 3 мкс. В частности, был проведен расчет характеристического соотношения C_N для полимерных цепей образцов PLA и PHB [35]:

$$C_N = \left\langle \frac{R^2(N)}{Nl_b} \right\rangle, \quad (10)$$

где $R^2(N)$ – квадрат расстояния между двумя участками цепи, разделенными N валентными связями, l_b – средняя длина химической связи остова цепи.

Полученные в соответствии с уравнением 10 значения характеристического соотношения для PLA и PHB в зависимости от обратного количества валентных связей вдоль остовов цепей представлены на Рисунке 11. Данные зависимости характеристических соотношений позволяют выполнить расчет персистентных длин PLA и PHB. Для этого по аналогии с работой [35] была произведена аппроксимация зависимостей C_N с целью определения значений C_∞ , соответствующих характеристическим соотношениям для бесконечно длинных цепей:

$$C_N = C_\infty (1 - \alpha N^{-1/2}), \quad (11)$$

где C_∞ – значение характеристического соотношения, соответствующего бесконечно длинной цепочке, N – количество валентных связей остова вдоль цепи, α – параметр аппроксимации, не зависящий от N .

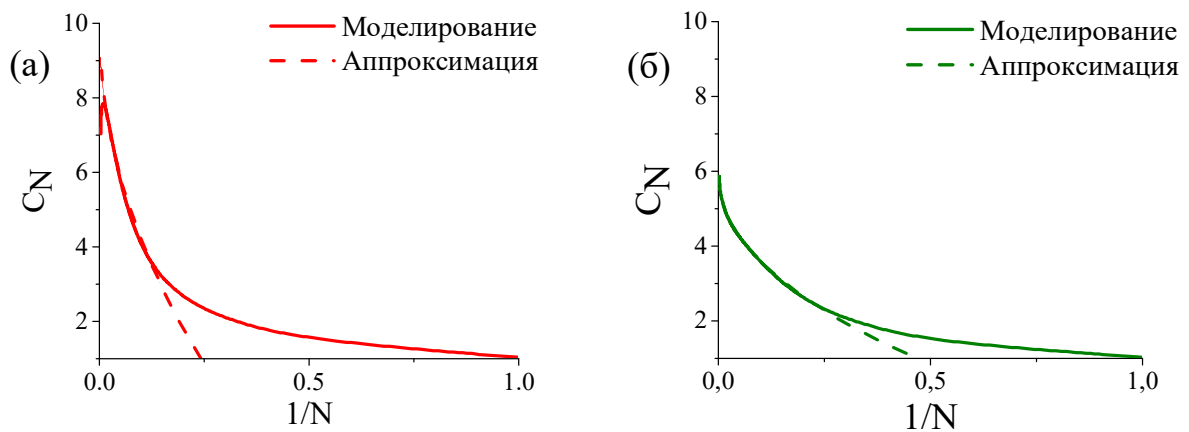


Рисунок 11. Зависимости характеристического соотношения от обратного количества валентных связей вдоль остова цепи N для (а) PLA и (б) PHB. Сплошными линиями отображены результаты, полученные на основе моделирования, пунктирными линиями – аппроксимация в соответствии с уравнением 11 по аналогии с работой [35].

Рассчитанные согласно уравнению 11 значения характеристических соотношений для бесконечно длинных цепей PLA и PHB составили 9.95 ± 0.08 и 5.83 ± 0.01 , соответственно. Используя полученные для цепей PLA и PHB значения C_∞ , может быть выполнен расчет персистентных длин l_p для моделей данных полимеров по формуле[36]:

$$l_p = \frac{l_b(C_\infty + 1)}{2}, \quad (12)$$

где значения l_b^{PLA} и l_b^{PHB} для исследуемых полимеров были рассчитаны на основе данных моделирования составили 0.147 нм и 0.149 нм, соответственно.

Получено, что значения персистентных длин для PLA и PHB при температуре 550 К равны 0.8 ± 0.1 нм и 0.5 ± 0.1 нм, соответственно. Таким образом можно сделать вывод, что цепи PLA более жесткие по сравнению с цепями PHB. Также отметим, что в работах [37,38] значения персистентных длин исследуемых полимеров, полученные с использованием квантово-химических методов на основе поворотной изомерной модели при температуре 480 К, составили: 0.6 нм для PLA и 0.4 нм для PHB. Видно, что соотношение значений персистентных длин PLA и PHB, рассчитанных в работах [37,38], качественно согласуется с соотношением, рассчитанным на основе данных моделирования методом молекулярной динамики в настоящей работе.

Наряду с жесткостью полимерных цепей не менее важной характеристикой является параметр растворимости. В данной работе параметры растворимости были вычислены с помощью уравнения 7 (см. параграф 1.3). При этом, энергия межмолекулярного взаимодействия в компьютерном моделировании может быть вычислена в соответствии со следующим уравнением [25]:

$$E_{coh} = E_{vac} - E_{bulk}, \quad (13)$$

где E_{vac} – сумма потенциальных энергий цепей в системе, рассчитанных по отдельности для каждой цепи без учета взаимодействия с остальными цепями в образце, E_{bulk} – полная потенциальная энергия системы.

Используя равновесные участки моделирования полученные при температуре $T = 550$ К, установлено, что параметры растворимости для PLA и PHB равны 14.8 ± 0.1 (Дж/см³)^{0.5} и 14.0 ± 0.2 (Дж/см³)^{0.5}, соответственно. Стоит отметить, что полученные значения δ отличаются от экспериментальных значений, которые составляют 19.5 (Дж/см³)^{0.5} и 18.5 (Дж/см³)^{0.5} для PLA и PHB, соответственно.[27] Такое количественное отличие может быть обусловлено тем, что в данной работе расчет параметров растворимости проводился при температуре 550 К, значительно превышающей экспериментальную температуру, равную ~ 440 К. Тем не менее, качественное сравнение параметров растворимости показывает хорошее согласие с экспериментальными данными в пределах погрешности.

Таким образом, можно сделать вывод, что выбранное для параметризации взаимодействий в исследуемых системах силовое поле GAFF позволяет воспроизводить разницу значений персистентных длин и параметров растворимости между PLA и PHB, что может являться существенным при анализе структурных, динамических и теплофизических свойств смесей на их основе.

3.3 Анализ структурных свойств смесей PLA и PHB

Используя полученные в параграфе 3.2 параметры растворимости, можно выполнить оценку смешиваемости PLA и PHB между собой на основе теории Флори - Хаггинса. Для этого в работе были вычислены значения параметров Флори для всех исследуемых смесей, а также критические значения параметра Флори (см. параграф 1.3).

По аналогии с работой [39] оценка параметра Флори была выполнена с использованием равновесных участков моделирования по формуле:

$$\chi_{1,2} = \frac{\Delta E_{mix}}{RT} V_{mono}, \quad (14)$$

где ΔE_{mix} – изменение энергии смешения в единице объема. Значение V_{mono} рассчитывалось путем деления молярного объема системы на количество мономерных звеньев в системе, а значение ΔE_{mix} рассчитывалось следующим образом[40]:

$$\Delta E_{mix} = \phi_1 \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_1 + \phi_2 \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_2 - \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)_{mix}, \quad (15)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли PLA и PNB ($\phi_1 + \phi_2 = 1$) соответственно. Индекс mix соответствует значениям $\frac{E_{coh}}{V}$, рассчитанным для полимерных смесей.

Учитывая, что степени полимеризации PLA и PNB совпадают и равны 150, можно оценить, что значение для χ_{cr} (уравнение 5) составляет 0.013. Сравнивая значение $\chi_{1,2}$ для исследуемых систем, которые представлены в Таблице 3, со значением χ_{cr} , можно сделать вывод, что во всех исследуемых системах должна наблюдаться смешиваемость.

Таблица 3. Расчет параметров растворимости и параметра Флори согласно уравнениям 7, 14 и 15.[2,39,40]

Объемная доля PLA ϕ_1	Объемная доля PNB ϕ_2	E_{coh} , (кДж/моль)	δ , (Дж/см ³) ^{0.5}	$\chi_{1,2}$
100	0	45600 ± 800	14.8 ± 0.1	-
0	100	51000 ± 1000	14.0 ± 0.2	-
0.71	0.29	46900 ± 800	14.6 ± 0.1	-0.007 ± 0.002
0.42	0.58	47700 ± 800	14.3 ± 0.1	0.008 ± 0.002
0.20	0.80	49200 ± 800	14.2 ± 0.1	0.003 ± 0.003

Следующая часть работы будет посвящена изучению структурных свойств исследуемых систем. Для этого проведем анализ параметра несмешиваемости ψ_n (demixing parameter) для всех исследуемых систем. По аналогии с работой [41], данный параметр может быть использован для оценки флуктуации локальной плотности в системе и рассчитывается как:

$$\psi_n = \frac{1}{n^3} \sum_{i=1}^{n^3} \left| \frac{\rho_i}{\langle \rho \rangle} - 1 \right|, \quad (16)$$

где n – количество отрезков, на которое разбивается каждая из сторон ячейки моделирования ($l_{куба} = l_{ячейки}/n$), n^3 – полное количество кубов, на которое была поделена ячейка, ρ_i – плотность системы в i -ом кубе, $\langle \rho \rangle$ – средняя плотность системы по всему объему.

Согласно приведенной формуле, нижний предел ψ_n равняется нулю, что соответствует равномерному распределению плотности в системе, т.е. совпадению плотности выделенного объема системы со средней плотностью системы по всему объему. Таким образом в зависимости от n , значение параметра несмешиваемости позволяет определить величину флуктуации плотности на выбранных пространственных масштабах. В данной работе, для вычисления параметра ψ_n использовалось значение $n = 7$. Выбор параметра разбиения обусловлен размерами рассматриваемых мономерных звеньев. Так, при $n = 7$ размер грани каждого выделенного куба составляет ~ 1 нм, что соответствует ~ 4 мономерным звеньям РНВ. Все полученные значения для $\psi_{n=7}$ представлены ниже на Рисунке 13.

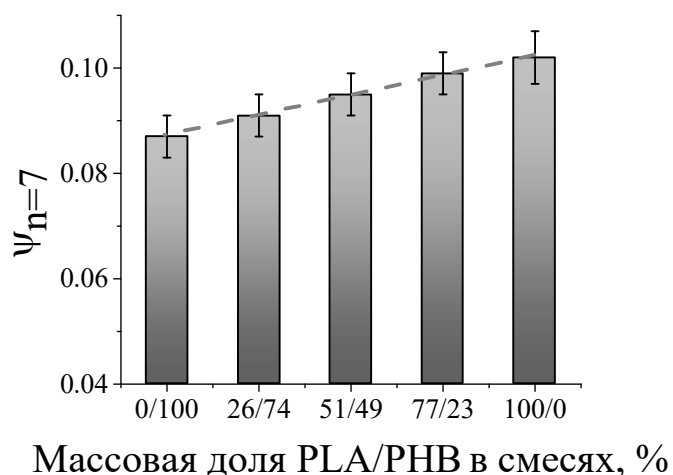


Рисунок 13. Значения параметра несмешиваемости $\psi_{n=7}$ (demixing parameter) для смесей PLA/PHB, полученные в процессе компьютерного моделирования. Представленные значения были получены при параметре разбиения кубической ячейки $n = 7$ и температуре $T = 550$ К. Пунктирной линией изображена линейная аппроксимация полученных значений с использованием уравнения $\psi_{n=7} = 0.871 + 1.5 \cdot 10^{-4} \cdot \omega$, где ω – массовая PLA в смеси.

Из значений параметров несмешиваемости для всех исследуемых систем, представленных на Рисунке 13, видно, что при добавлении цепей PLA в образец PHB, происходит линейное увеличение значения параметра $\psi_{n=7}$. Таким образом, флуктуации локальной плотности увеличиваются с увеличением массовой доли цепей PLA и достигают максимального значения, характерного для образца PLA. Можно предположить, что в рассматриваемых системах наблюдается равномерное перемешивание цепей PLA и PHB между собой.

Для более детального рассмотрения структуры исследуемых систем в работе был проведен расчет межмолекулярных парных корреляционных функции распределения $g(r)$ между цепями PLA – PLA, PHB – PHB в зависимости от массовой доли компонентов в полимерной смеси (Рисунок 14).

Данные зависимости показывают вероятность нахождения атомов полимерной цепи на расстоянии r относительно атомов других цепей в системе и задаются следующим соотношением[25]:

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\rho_{AB}4\pi r^2} \frac{\sum_{t=1}^K \sum_{j=1}^{N_{AB}} \Delta N_{AB}(r \rightarrow r + \delta r)}{N_{AB}K}, \quad (17)$$

где $g_{AB}(r)$ – парная корреляционная функция между парами атомов A и B , принадлежащих различным цепям, N_{AB} – полное количество пар атомов A и B , между которыми происходит расчет парной корреляционной функции, K – количество конфигураций систем, с использованием которых происходил расчет парной корреляционной функции, выбранных через каждую 1 нс равновесного участка моделирования, δr – толщина слоя, $\Delta N_{AB}(r \rightarrow r + \delta r)$ – количество пар атомов A и B в интервале от r до $r + \delta r$, ρ_{AB} – плотность системы.

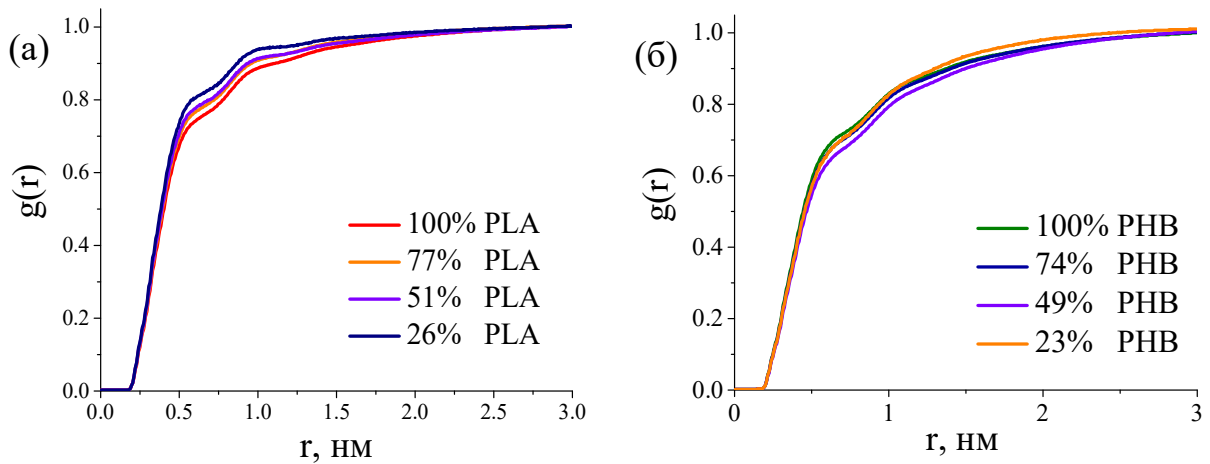


Рисунок 14. Межмолекулярные парные корреляционные функции между атомами цепей (а) PLA – PLA (б) PHB – PHB в зависимости от массовых долей компонентов в полимерных смесях.

Анализ графика, представленного на Рисунке 14 (а) показывает, что кривые $g(r)$ между цепями PLA – PLA в области $r < 3$ нм для смесей лежат выше кривой $g(r)$ для образца PLA. При этом величина межмолекулярной

парной корреляционной функции в такой области увеличивается с уменьшением массовой доли PLA в смеси. Данный результат говорит об увеличении вероятности обнаружить часть цепи PLA вблизи с частью другой цепи PLA, что может являться следствием увеличения локальной плотности молекул PLA в объеме образцов, т.е. фракционирования молекул PLA. С другой стороны, при анализе Рисунка 14 (б) видно, что кривые $g(r)$ между цепями PHB – PHB в области $r < 3$ нм для смесей лежат ниже кривой $g(r)$ для образца системы PHB. Следовательно, добавление PLA в образец PHB приводит к уменьшению вероятности обнаружить части цепей PHB вблизи друг друга, что может являться следствием уменьшения локальной плотности цепей PHB в образцах. Исключение составляет система, массовая доля PHB в которой 23 %, так как в области $r > 1$ нм зависимость $g(r)$ для такой смеси лежит выше, чем зависимость для образца PHB. Такое поведение кривой может быть связано с малым количеством цепей PHB в данной смеси (4 цепи PHB). Тем не менее можно предположить, что в исследуемых системах наблюдается смешиваемость цепей PHB с PLA. Полученные выводы подтверждаются анализом межмолекулярных парных корреляционных функций между цепями PLA – PHB. Кривые $g(r)$, рассчитанные между цепями PLA – PLA, PHB – PHB и PLA – PHB для каждой смеси, представлены на Рисунке 15.

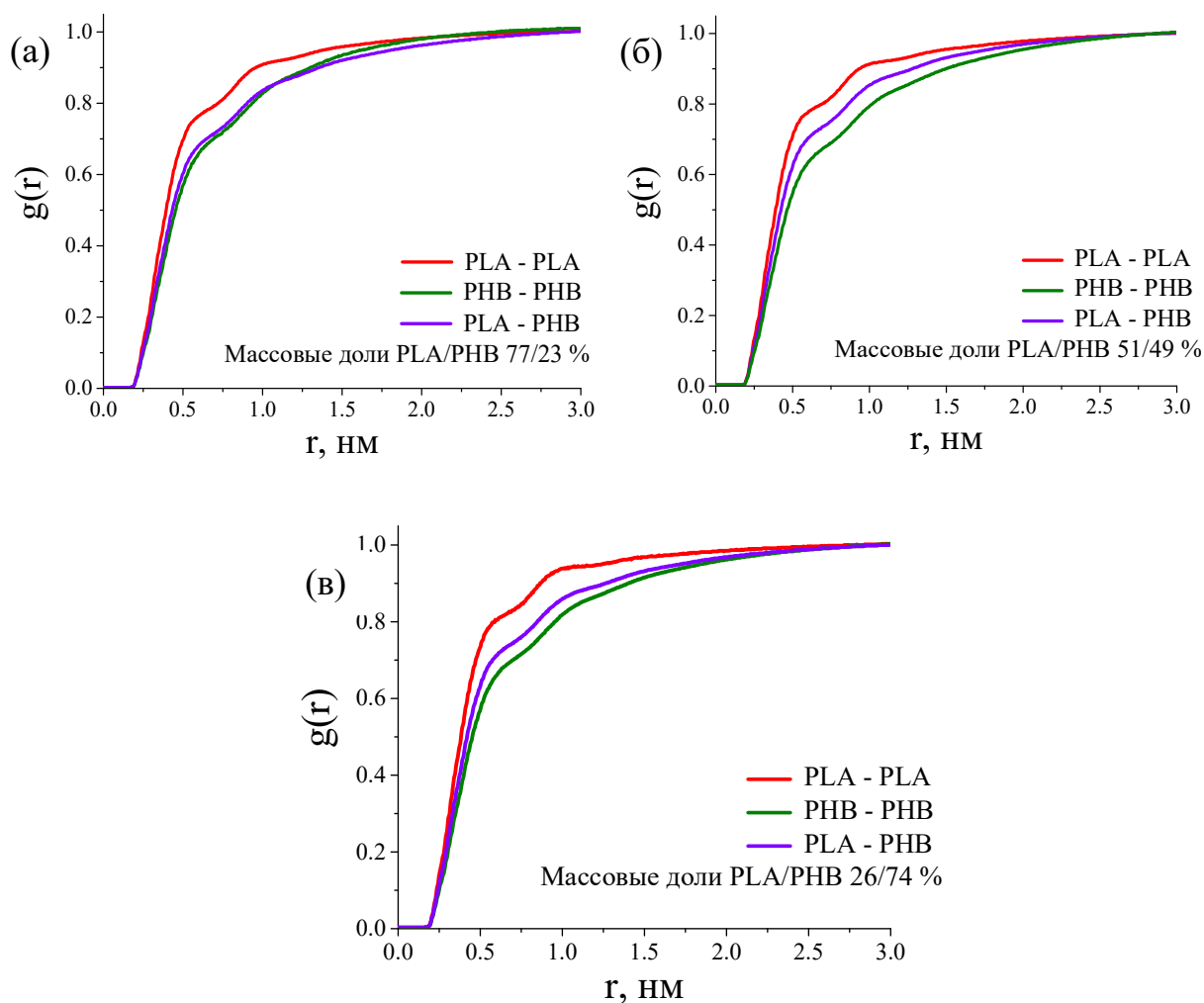


Рисунок 15. Межмолекулярные парные корреляционные функции между цепями PLA – PLA, PHB – PHB и PLA – PHB в полимерных смесях PLA/PHB (а) 77/23 % (б) 51/49 % (в) 26/74 %.

Из Рисунка 15 видно, что во всех исследуемых смесях, кривые $g(r)$, рассчитанные между цепями PLA – PHB, лежат между кривыми $g(r)$, рассчитанными между цепями компонентов одного типа. При этом, согласно работе [25], в случае тенденции цепей к смешиваемости, кривая $g(r)$, рассчитанная между цепями различных компонентов смеси, должна находиться выше кривых $g(r)$, рассчитанных между цепями одного типа. Напротив, в случае тенденции компонентов смеси к фазовому расслоению, кривые $g(r)$, рассчитанные между цепями разного типа, должны лежать ниже зависимостей

$g(r)$, рассчитанных между цепями компонентов одного типа. Таким образом из графиков, представленных на Рисунке 15 видно, что кривые $g(r)$, рассчитанные между цепями PLA и PHB для всех смесей, в диапазоне r от 0.2 нм до 3 нм проходят выше кривых $g(r)$, рассчитанных между цепями PHB – PHB. Следовательно, цепи PHB с большей вероятностью взаимодействуют с цепями PLA, чем между собой. В тоже время, кривые $g(r)$, рассчитанные между цепями различных компонентов, находятся ниже кривых $g(r)$, рассчитанных между цепями PLA – PLA. Можно предположить, что цепи PLA более предпочтительно взаимодействуют между собой, а не с цепями PHB. Наконец, на больших масштабах расстояний ($r > 3$ нм) все кривые $g(r)$, рассчитанные между цепями PLA – PLA, PHB – PHB и PLA – PHB практически совпадают, что может означать равномерное перемешивание компонент в рассматриваемых системах.

На основании представленного анализа межмолекулярных парных корреляционных функций можно сделать вывод, что в смесях PLA/PHB на масштабах расстояний до 3 нм смешиваемость цепей PLA и PHB не наблюдается, тогда как на расстояниях, превышающих 3 нм цепи PLA и PHB оказываются равномерно перемешанными. Таким образом, проведенное моделирование расширяет результаты оценки смешиваемости на основе теории Флори – Хаггинса.

3.4 Динамические свойства смесей PLA и PHB

Для того, чтобы оценить изменение динамических свойств при смешении PLA и PHB в исследуемых системах, в данной работе было рассчитано среднеквадратичное смещение центров масс сегментов полимерных цепей PLA и PHB в соответствии со следующим уравнением:

$$\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle = \langle (r(t_0 + \Delta t) - r(t_0))^2 \rangle_{t_0} \quad (18)$$

где $\langle \dots \rangle$ – обозначает среднее по всем временным промежуткам Δt (индекс t_0 указывает на время, начиная с которого проводятся вычисления), $r(t_0)$ – положение центра масс сегмента полимерной цепи в момент времени t_0 , $r(t_0 + \Delta t)$ – положение центра масс сегмента цепи в момент времени $t_0 + \Delta t$.

Полученные на основании уравнения 18 зависимости среднеквадратичного смещения центров масс сегментов полимерных цепей PLA и PHB от времени для исследуемых систем представлены на Рисунке 16.

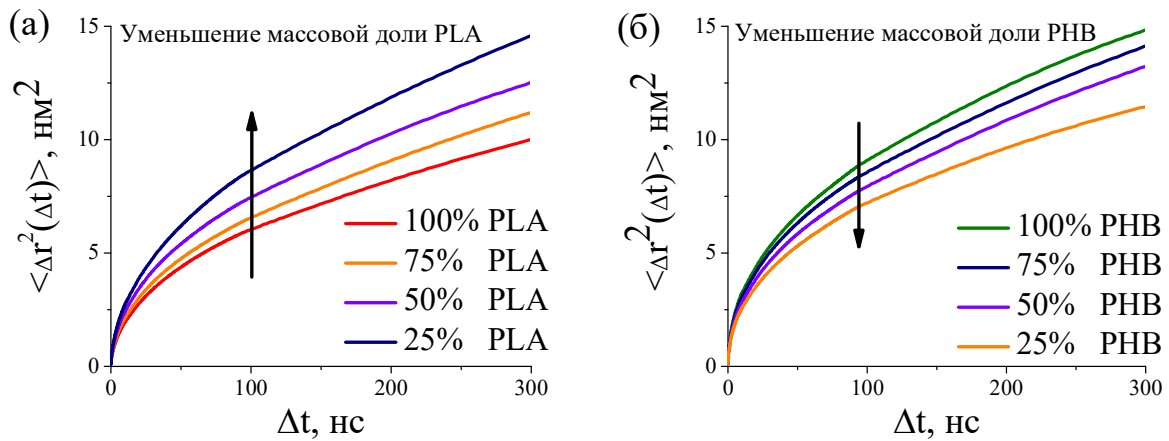


Рисунок 16. Среднеквадратичное смещение центров масс сегментов цепей (а) PLA и (б) PHB в зависимости от массовой доли компонента в исследуемых системах.

Из графиков, представленных на Рисунке 16 видно, что $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$ для образца PLA имеет меньшие значения, чем кривая $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$ для образца PHB при одинаковых Δt . Следовательно, сегментальная подвижность в образце PLA оказывается ниже, чем сегментальная подвижность в образце PHB. Полученные результаты могут быть качественно объяснены тем, что, как показано в параграфе 3.1, цепи PLA имеют большую жесткость по сравнению с цепями PHB. В тоже время, согласно Рисунку 16 (а) можно заключить, что

добавление цепей РНВ в расплав PLA приводит к увеличению сегментальной подвижности цепей PLA. При этом, чем больше массовая доля РНВ, тем сильнее происходит увеличение подвижности полимерных цепей PLA. Напротив, из Рисунка 16 (б) следует, что значения кривой $\langle \Delta r^2(\Delta t) \rangle$ для РНВ уменьшаются при добавлении PLA. Другими словами, подвижность цепей РНВ уменьшается при добавлении PLA. При этом чем больше массовая доля PLA, тем сильнее происходит снижение подвижности РНВ.

Таким образом, динамические свойства полимерных цепей PLA и РНВ при смешении значительно изменяются, что позволяет сделать вывод о хорошей степени перемешанности образцов.

3.5 Теплофизические свойства смесей PLA и РНВ

Изучение теплофизических свойств исследуемых систем проводилось по методике, предложенной в работах [29,34,42]. Для этого, после 2 мкс уравнивания для каждой системы было отобрано 20 конфигураций через каждые 200 нс траектории. Затем было проведено моделирование процесса охлаждения систем из выбранных конфигураций путём поэтапного изменения температуры: на каждом этапе температура мгновенно понижалась на 10 К, после чего система моделировалась при новой температуре в течение 400 пс. Таким образом, скорость охлаждения составляла $2.5 \cdot 10^{11}$ К/с. В ходе охлаждения образцов был получено 20 температурных зависимостей плотности систем, которые в дальнейшем были усреднены. Усредненные кривые показаны ниже на Рисунке 17 (а).

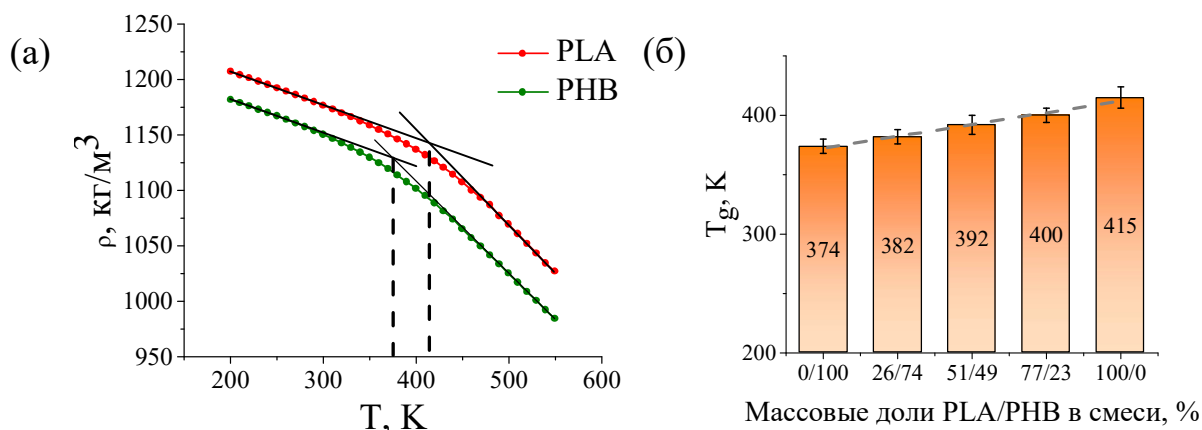


Рисунок 17. (а) Зависимость плотности систем PLA и PHB от температуры. Пунктирные линии соответствуют температурам стеклования PLA и PHB. (б) Значения полученных температур стеклования исследуемых полимерных систем. Пунктирной линией изображена линейная аппроксимация полученных значений с использованием уравнения $T_g = 372 + 0.39 \cdot \omega$, где ω – массовая PLA в смеси.

На основании полученных зависимостей $\rho(T)$ можно провести расчет значений температуры стеклования, т.е. температуры при которой происходит «замораживание» сегментальной подвижности цепей. Так, на каждой кривой можно выделить линейные участки в низкотемпературной и высокотемпературных областях, отличающиеся углом наклона. Изменение угла наклона таких кривых связано с переходом полимера из расплава в стеклообразное состояние. Температуру стеклования определяют по пересечению прямых линий, которыми аппроксимируют участки температурной зависимости плотности выше и ниже температуры стеклования, где меняется наклон зависимости при переходе от высокотемпературного режима к низкотемпературному.[34,42] В частности, определённые по кривым на Рисунке 17 (а) значения температуры стеклования T_g составили 415 ± 9 К и 374 ± 6 К для PLA и PHB, соответственно. Полученные значения значительно превышают экспериментальные значения

T_g (Таблица 4). Подобное увеличение температуры стеклования типично для атомистического моделирования полимеров и связано с тем, что скорость охлаждения, используемая в моделировании, более чем на 10 порядков превышает экспериментальную.[34] Тем не менее, качественно разность T_g между PLA и PHB хорошо согласуется с экспериментальными данными, согласно которым $T_g^{PLA} - T_g^{PHB}$ составляет от 38 до 68 градусов.[3,4,17,43] Подобное различие температур стеклования вероятно связано с различием жесткостей цепей PLA и PHB.[44] Так как PLA обладает большей жесткостью, T_g^{PLA} оказывается выше T_g^{PHB} .

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений T_g исследуемых систем со значениями, полученными с помощью компьютерного моделирования.[43]

Эксперимент		Моделирование	
PLA/PHB, %	T_g , К	PLA/PHB, %	T_g , К
100/0	325	100/0	415 ± 9
75/25	306	77/23	400 ± 6
50/50	294	51/49	392 ± 8
25/75	283	26/74	382 ± 6
0/100	277	0/100	374 ± 6

Оценка температур стеклования также была проведена и для полимерных смесей. Все результаты, полученные в процессе расчетов, представлены на Рисунке 17 (б) и в Таблице 4. Видно, что температуры стеклования полимерных систем изменяются пропорционально массовой доли компонентов в смеси, а именно: при добавлении полимерных цепей PLA в расплав PHB происходит линейное увеличение T_g . Необходимо отметить, что данные T_g для смесей, полученные из моделирования, также качественно согласуются с экспериментальными значениями [43], представленными выше в Таблице 4. Отметим, что на основании зависимостей $\rho(T)$, полученных в ходе

моделирования, можно было вычислить только одну T_g для каждой системы. По аналогии с экспериментальными работами (см. параграф 1.3), данный результат может свидетельствовать о достаточно хорошей степени перемешивания цепей в смесях.

Выводы

1. Расчет зависимости среднего радиуса инерции от времени моделирования показал, что время, необходимое для достижения равновесия исследуемых образцов на основе PLA и PNB при температуре 550 К, составляет 2 мкс. Установлено, что размеры полимерных цепей PLA и PNB при смешении не изменяются.

2. Использование силового поля GAFF при проведении компьютерного моделирования образцов PLA и PNB позволяет качественно воспроизводить разницу между значениями персистентных длин и параметров растворимости PLA и PNB.

3. Расчет параметров растворимости цепей PLA и PNB позволил оценить значения параметров Флори для исследуемых смесей, а также критическое значение параметра Флори, и установить, что согласно теории Флори – Хаггинса во всех исследуемых смесях PLA/PNB должна наблюдаться смешиваемость.

4. Показано, что флуктуации локальных плотностей образцов изменяются линейно в зависимости от массовых долей смешиваемых компонентов, а именно: при добавлении цепей PLA в образец PNB, происходит линейное увеличение флуктуаций локальной плотности в зависимости от массовой доли PLA в смеси. Данный результат позволяет предположить, что в рассматриваемых смесях наблюдается смешиваемость цепей PLA и PNB между собой.

5. Более детальное изучение структуры на основе анализа межмолекулярных парных корреляционных функций между цепями в образцах показал, что в смесях PLA и PNB равномерное перемешивание компонентов может наблюдаться только на масштабах расстояний, больших 3 нм, где особенности химической структуры рассматриваемых полимеров оказываются несущественными. На расстояниях, меньших 3 нм, смешиваемость цепей PLA и PNB не наблюдается.

6. Динамические свойства цепей значительно изменяются при смешении. При увеличении массовой доли цепей PLA сегментальная подвижность цепей PNB в образцах уменьшается. В тоже время, увеличение массовой доли цепей PNB приводит к уменьшению сегментальной подвижности цепей PLA. Можно предположить, что цепи PLA и PNB оказываются равномерно перемешанными друг с другом, что является следствием смешиваемости цепей на масштабах расстояний, больших 3 нм.

7. Установлено, что разница температур стеклования между PLA и PNB при проведении полноатомного компьютерного моделирования составляет 41 ± 10 градусов, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.[43] Изучение теплофизических характеристик исследуемых систем позволяет заключить, что при добавлении цепей PNB в образец PLA происходит линейное уменьшение значения температуры стеклования. Тот факт, что для каждого образца смеси наблюдалось одно значение температуры стеклования позволяет сделать вывод о смешиваемости цепей PLA и PNB друг с другом в объеме образцов. Так как температура стеклования является макроскопической характеристикой полимерных систем, полученный вывод подтверждает результаты о том, что на больших масштабах расстояний цепи PLA и PNB являются смешиваемыми.

Список литературы

1. Russo P. et al. Mechanical performance of polylactic based formulations // *Biocomposites: Design and Mechanical Performance*. Elsevier Ltd. 2015. 17–37 p.
2. Тугов И.И. и др. Химия и физика полимеров // *Химия*. Москва. 1989.
3. Abdelwahab M.A. et al. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA-PHB blends // *Polym. Degrad. Stab.* 2012. Vol. 97. № 9. P. 1822–1828.
4. Auras R. et al. An overview of polylactides as packaging materials // *Macromol. Biosci.* 2004. Vol. 4. № 9. P. 835–864.
5. Adam J. et al. Dynamic mechanical thermal analysis of biocomposites based on PLA and PHBV - A comparative study to PP counterparts // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. Vol. 130. № 5. P. 3175–3183.
6. Avérous L. et al. Polylactic acid : synthesis, properties, and applications // *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Wiley-VCH. Weinheim. 2008. 435–450 p.
7. Gupta A.P. et al. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43. № 10. P. 4053–4074.
8. Drummer D. et al. Suitability of PLA/TCP for fused deposition modeling // *Rapid Prototyp. J.* 2012. Vol. 18. № 6. P. 500–507.
9. Thomas G. Fox Jr. et al. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. Influence of Molecular Weight // *J. Appl. Phys.* 1950. Vol. 21. № 581. P. 581–591.
10. Jamshidi K. et al. Thermal characterization of polylactides // *Polymer*. 1988. Vol. 29. P. 2229–2234.
11. Garlotta D. et al. A literature review of Poly (Lactic Acid) // *J. Polym. Environ.* 2002. Vol. 9, № 2. P. 63–84.

12. Anderson A.J. et al. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates // *Microbiol. Rev.* 1990. Vol. 54. № 4. P. 450–472.
13. Zhang M. et al. Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: the effect on thermal, mechanical, and biodegradation Properties // *Advances in polymer technology.* 2011. Vol. 30. № 2. P. 67–79.
14. Malinová L. et al. Mixtures poly((R)-3-hydroxybutyrate) and poly(l-lactic acid) subjected to DSC // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2011. Vol. 103, № 2. P. 653–660.
15. Arrieta M.P. et al. Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties // *Carbohydr. Polym.* 2014. Vol. 107. № 1. P. 16–24.
16. Arrieta M.P. et al. PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties // *Polym. Degrad. Stab.* 2014. Vol. 107. P. 139–149.
17. Arrieta M.P. et al. Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications // *European Polymer Journal.* 2014. Vol. 50. № 1. P. 255–270.
18. Zhang L. et al. Miscibility, crystallization and morphology of poly(d-hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends // *Polymer.* 1996. Vol. 37. № 2. P. 235–241.
19. Gerard T. et al. Polylactide/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends: Morphology and mechanical properties // *Express Polym. Lett.* 2014. Vol. 8. № 8. P. 609–617.
20. Ohkoshi I. et al. Miscibility and solid-state structures for blends of poly [(S) -lactide] with atactic poly [(R , S) -3-hydroxybutyrate] // *Polymer.* 2000. Vol. 41. P. 5985–5992.
21. Furukawa T. et al. Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/ poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry // *Macromolecules.* 2005. Vol. 38. № 15. P. 6445–6454.

22. Кулезнев В. Н. Смеси и сплавы полимеров // Научные основы и технологии. Санкт-Петербург. 2013.
23. Thomas S. et al. Characterization of polymer blends // Wiley-VCH. Weinheim. 2007.
24. Jost V. et al. Blending of Polyhydroxybutyrate-co-valerate with Polylactic Acid for packaging applications – reflections on miscibility and effects on the mechanical and barrier properties // Chem. Biochem. Eng. Q. 2015. Vol. 29. № 2. P. 221–246.
25. Luo Z. et al. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends // Polymer. 2010. Vol. 51. № 1. P. 291–299.
26. Zhang M. et al. Molecular dynamics and thermal analysis study of anomalous thermodynamic behavior of poly (ether imide)/polycarbonate blends // Polymer. 2003. Vol. 44. № 6. P. 1979–1986.
27. Arrieta M.P. et al. Combined effect of Poly(hydroxybutyrate) and plasticizers on Polylactic acid properties for film intended for food packaging // J. Polym. Environ. 2014. Vol. 22. № 4. P. 460–470.
28. Yang X. et al. Two step extrusion process: From thermal recycling of PHB to plasticized PLA by reactive extrusion grafting of PHB degradation products onto PLA chains // Macromolecules. 2015. Vol. 48. № 8. P. 2509–2518.
29. Lyulin S. V. et al. Microsecond atomic-scale molecular dynamics simulations of polyimides // Macromolecules. 2013. Vol. 46, № 15. P. 6357–6363.
30. Erlangung Z. Thermodynamic driving forces in protein regulation studied by molecular dynamics simulations // Dissertation. Gottingen. 2008.
31. Abraham, M.J. et al. Gromacs user manual // <http://www.gromacs.org/Documentation/Manual>. 2015.
32. van der Spoel D. et al. Gromacs: fast, flexible, and free // J. Comput. Chem. 2005. Vol. 26. № 16. P. 1701–1718.
33. Wang J.M. et al. Development and testing of a general amber force field // J. Comput. Chem. 2004. Vol. 25. № 9. P. 1157–1174.

34. Glova A.D. et al. Poly(lactic acid)-based nanocomposites filled with cellulose nanocrystals with modified surface: all-atom molecular dynamics simulations // *Polym. Int.* 2016. Vol. 65. № 8. P. 892–898.
35. Hudzinsky D. et al. Effects of strong confinement on the glass-transition temperature in simulated atactic polystyrene films // *Macromolecules.* 2011. Vol. 44. № 7. P. 2299–2310.
36. Wittmer J.P. et al. Intramolecular long-range correlations in polymer melts: The segmental size distribution and its moments // *Phys. Rev. E.* 2007. Vol. 76. № 1. P. 1–18.
37. Sasanuma Y. et al. Configurational statistics of poly(L-lactide) and poly(DL-lactide) chains // *Polym.* 2014. Vol. 55. № 7. P. 1901–1911.
38. Sasanuma Y. et al. Elucidation of conformational characteristics and configurational properties of poly((R)-3-hydroxybutyrate) by ab initio statistical mechanics // *Polym.* 2012. Vol. 45. № 7. P. 727–737.
39. Fu Y. et al. Molecular dynamics and mesoscopic dynamics simulations for prediction of miscibility in polypropylene/polyamide-11 blends // *J. Mol. Struct.* 2012. Vol. 1012. P. 113–118.
40. Martinez de Arenaza I. et al. Molecular dynamics modelling for the analysis and prediction of miscibility in polylactide/polyvinilphenol blends // *Polymer.* 2010. Vol. 51. № 19. P. 4431–4438.
41. Do K. et al. Dynamics, miscibility, and morphology in polymer: molecule blends: The impact of chemical functionality // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. № 22. P. 7643–7651.
42. Lyulin S. V. et al. Thermal properties of bulk polyimides: insights from computer modeling versus experiment. // *Soft Matter.* 2014. Vol. 10. № 8. P. 1224–1232.
43. Koyama N. et al. Miscibility of binary blends of poly[(R)-3-hydroxybutyric acid] and poly[(S)-lactic acid] // *Polymer.* 1997. Vol. 38. № 7. P. 1589–1593.
44. Тагер А.А. Физико-химия полимеров // *Химия.* Москва. 1968.